

<p>20254 K:09 BAYER AG</p>	<p>A31 G01</p>	<p>FARB 17.08.81 *DE 3132-303</p>	<p>17.08.81-DE.132303 (24.02.83) C09c-01/12 C09c-03</p>	<p>low-dust pigment granules having reduced grain distribution - prepd. by granulating pigment and binder mixt. and comminuting on screening</p>	<p>A(8-E2, 12-W11) G(1-A3, 1-A7, 1-A8, 1-B)</p>	<p>swing sieve having mesh width 0.6mm. Uniform granulates were obtd. Grain fraction having size 0.1-0.6 mm was increased to 85%. Coarse grain fraction was nil.</p>	<p>USE/ADVANTAGE The pigment granulates are used for colouring plastics. Granulates having narrow grain distribution are obtd. in good yields, e.g. over 81 wt.%. (12pp200).</p>	<p>C83-019739 Low-dust, flowable, easily dispersible inorganic pigment granulates are prepd. by granulating pigment/binder mixts. with heating and screening. Novelty consists in screening and simultaneously comminuting granulates lying above grain-size distribution range.</p>	<p><u>DETAILS</u> Screening takes place esp. on a swing sieve. Screening auxiliaries can be added, e.g. polyethers and polyethylene glycols having mol. wt. 1000-30000 and softening temps. 35-80°C. The pigments are esp. Cd- and oxide pigments, e.g. TiO₂, rutile and spinel phases and Cr₂O₃.</p> <p><u>EXAMPLE</u> In control, 2.2 kg red CdSe mixed with 3.5 wt.% finely ground polyethylene glycol were granulated at 120-130°C. 39% of granulates had grain-size range 0.1-2 mm, 49% 0.1-0.6mm, 8% below 0.1mm and 1% over 2mm. Another charge was granulated as above and pressed at 50-60°C through a</p>	<p>057</p> <p>DE3132303</p>
--------------------------------	----------------	---------------------------------------	---	--	---	--	--	--	--	-----------------------------

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

= Patent 83-20254K

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

11 E 31 32 303 A 1

51 Int. Cl. 3:

C 09 C 3/00

C 09 C 1/12

5

- 21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 31 32 303.0

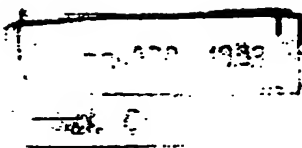
17. 8. 81

24. 2. 83

- 71 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

- 72 Erfinder:
Köhler, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; Ringe,
Peter, Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch-Gladbach, DE

DE 31 32 303 A 1



54 Verfahren zur Herstellung staubarmer anorganischer Pigmentgranulate mit enger Kornverteilung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von staubarmen fließfähigen Pigmentgranulaten mit enger Kornverteilung ohne Überkornanteil durch Aufgranulierung von Pigment/Bindemittelmischungen und anschließende Zerkleinerung beim Siebevorgang. Weiterhin betrifft diese Erfindung die Verwendung der so hergestellten Pigmentgranulate zur Einfärbung von Kunststoffen.

(31 32 303)

DE 31 32 303 A 1

17.08.81

- 41 -

3132303

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung staubarmer, fließfähiger gut dispergierbarer anorganischer Pigmentgranulate mit engem Korngrößenspektrum durch Granulierung von Pigment/Bindemittel-Gemischen unter Wärmezufuhr und anschließendem Siebevorgang, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebevorgang gleichzeitig eine Zerkleinerung der über dem Korngrößenspektrum liegenden Granulate beinhaltet.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebevorgang auf einem Schwingsieb durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebevorgang unter Zuhilfenahme von Siebhilfen erfolgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Siebevorgang am noch nicht völlig abgekühlten Pigmentgranulat vorgenommen wird.
- 20 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Pigmente Cadmiumpigmente und oxidische Pigmente wie TiO_2 , Rutil- und Spinellphasen sowie Chromoxid eingesetzt werden.
- 25 6. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Pigmentgranulate zur Einfärbung von Kunststoffen.

Le A 21 221

BAD ORIGINAL

17.08.81

3132303

2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen St/ABc

14. August 1981

Verfahren zur Herstellung staubarmer anorganischer Pigment-
granulate mit enger Kornverteilung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von staubarmen fließfähigen Pigmentgranulaten mit enger Kornverteilung ohne Überkornanteil durch Aufbaugranulierung von Pigment/Bindemittel-Mischungen und anschließende Zerkleinerung beim Siebevorgang.

Die Granulierung von trockenen Pigment/Bindemittel-Mischungen bei erhöhter Temperatur (ca. 100-150°C) in Mischern und rotierenden Aggregaten wird in den DOS 1 542 058, 1 642 990 und 1 792 145 beschrieben. Bei Verwendung wachstartiger, polymerer Granulierhilfsmittel wie Fettsäureestern, Polyethylenglykolestern u.v.a. in Mengen bis zu 20 Gew.-% werden dabei Granulate von 0,5 bis 5 mm Korndurchmesser erhalten.

Gemäß der DOS 2 836 059 werden trockene Mischungen von Cadmiumpigmenten und wachstartigen Polymeren (bis zu 30 Gew.-%) bei Temperaturen bis zu 200°C in rotierenden Trommeln aufgerollt und Granulate von 0,1 bis 5 mm Korndurchmesser gebildet.

Die europäischen Patentanmeldung 0 008 083

Le A 21 221

BAD ORIGINAL

17.08.81

3132303

- 2 -
3

5 beschreibt die Herstellung von Pigmentgranulaten durch thermische Rollgranulierung von Pigment/Bindemittel-Mischungen bei Temperaturen zwischen 30 und 200°C in beheizten Granuliertrommeln, Taumeltrocknern oder auf Drehteilern. Die Granulatausbeuten der Kornfraktion 0,1 bis 2,00 mm liegen dabei zwischen 78 und 92 %.

10 Bei der Aufbaugranulierung in Drehrohren, Trommeln oder auf dem Drehteller wird ein mehr oder weniger breites Kornspektrum zwischen 0,1 und 5 mm Durchmesser erhalten, dessen Verteilung innerhalb dieser Fraktion von der Art und Menge des Bindemittels sowie von Pigmenteigenschaften wie Teilchengröße und Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Unregelmäßiges Überkorn muß abgetrennt, gemahlen und erneut der Granulierung zugeführt werden.

15 Granulate mit einer engen Kornverteilung sind nach den genannten Verfahren nur in relativ geringen Ausbeuten (ca. 30 bis 50 %) zu erhalten.

20 Pigmentgranulate mit enger Kornverteilung haben aber gegenüber heterogen zusammengesetzten Granulaten deutliche anwendungstechnische Vorteile. Sie sind beispielsweise weniger empfindlich gegenüber mechanischen Beanspruchungen wie Druck und Abrieb beim Transport oder der Lagerung; sie lassen sich besser dosieren und somit besser in Kunststoffe oder andere Bindemittelsysteme
25 einarbeiten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung

von kugelförmigen fließfähigen gut dispergierbaren Pigmentgranulaten mit enger Kornverteilung in hoher Ausbeute und ohne Überkornanteil ermöglicht.

5 Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur Herstellung staubarmer, fließfähiger gut dispergierbarer anorganischer Pigmentgranulate mit engem Korngrößenspektrum gefunden, durch Granulierung von Pigment/Bindemittel-Gemischen unter Wärmezufuhr und anschließendem Siebevorgang, wobei der Siebevorgang gleichzeitig eine
10 Zerkleinerung der über dem Korngrößenspektrum liegenden Granulate beinhaltet.

Wenn der Siebevorgang auf einem Schwingsieb durchgeführt wird, sind besonders enge Kornverteilung erzielbar. So kann eine durch thermische Rollgranulierung hergestellte Granulatcharge (Kornverteilung zwischen 0,1
15 mm und 3,5 mm ca. 70-90 %) in Granulate überführt werden, die zu mehr als 80 % eine Kornverteilung von 0,1 bis 0,6 mm aufweisen, wenn die Zerkleinerung auf einem Schwingsieb der MW (Maschenweite) 0,6 mm durchgeführt
20 wird. Bei der Zerkleinerung auf dem Schwingsieb erhöht sich der Feinanteil (0,1 mm) nur unwesentlich, während Granulate mit einem über der Maschenweite des Siebes liegenden Durchmesser nicht erhalten werden.

25 Zur Herstellung der Ausgangsgranulate werden fein gepulverte anorganische Pigmente (z.B. Cr_2O_3 , TiO_2 , Rutil- und Spinelphasen oder Cadmiumpigmente) in geeigneten Mischaggregaten mit fein gemahlenden wachsartigen, poly-

Le A 21 221

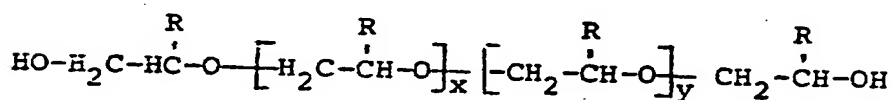
BAD ORIGINAL

17.08.81

3132303

- 4 -
5

5 mieren Bindemitteln im trockenen Zustand intensiv gemischt und diese Mischungen in rotierenden, beheizbaren Aggregaten (Trommel, Drehrohr, Drehteller) bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C granuliert. Als Granulierungshilfsmittel sind Polyether und Polyethylenglykole der allgemeinen Zusammensetzung



10 (R = H und CH₃) mit Molekulargewichten von 1000 bis 30 000 und Erweichungstemperaturen zwischen 35 und 80°C am geeignetsten, wobei Mengen zwischen 1 und 15 Gew.-% verwendet werden. Es ist von Vorteil, die wachsartigen Bindemittel als feinteilige Pulver einzusetzen, um bei der Mischung eine möglichst homogene Verteilung im Pigment zu erreichen. Die Granulierung sollte bei Temperaturen erfolgen, bei denen die Bindemittel in flüssiger Form vorliegen (bevorzugt zwischen 75 und 150°C).

20 Besonders gute Resultate in bezug auf die Kornverteilung und die Granulatform werden erreicht, wenn der Siebevorgang bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Erweichungstemperatur der Bindemittel erfolgt.

25 Im Falle der Cd-Pigmente werden kugelförmige Granulate in Ausbeuten von 85 ± 5 % mit einer relativ breiten Korngrößenverteilung zwischen 0,1 und 2 mm erhalten, wenn die genannten wachsartigen Granulierungshilfsmittel in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% (bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%)

5 zugesetzt werden sowie in 10- bzw. 60 l-Trommeln granuliert wird (s. Beispiele 1 - 4). Die noch warme (40 - 60°C) Granulatcharge (einschließlich Fein- und Groman-
10 teil) wird auf ein Schwingsieb (MW 0,6 mm) gegeben und mit zylindrischen Siebhilfen aus Hartgummi oder Keramik unter Vibration durch das Sieb erdrückt. Hierbei werden die Granulate mit mehr als 0,6 mm Korndurchmesser so-
wie z.T. unregelmäßiges Überkorn in ein fast kugelförmiges Granulat mit einer engen Kornverteilung zwischen 0,1
10 und 0,6 mm überführt.

Es ist nicht zweckmäßig Siebe mit Maschenweiten von kleiner als 0,1 mm einzusetzen, da feinere Pigmentgranulate zu erhöhter Staubentwicklung neigen.

15 Die Enge des erzielbaren Korngrößenspektrums ist abhängig vom eingesetzten Pigmenttyp, der Bindemittelart und -menge, der Art und Maschenweite des Siebes sowie der Granulattemperatur beim Siebevorgang. Bei höheren Granulattemperaturen sind engere Korngrößenspektren zu
20 erzielen, wohingegen bei einer Zerkleinerung bei niedrigeren Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) mit einem höheren Feinanteil zu rechnen ist.

Der Feinanteil wird durch den Siebevorgang bei erhöhter Granulattemperatur nur unwesentlich erhöht durch den Abrieb beim Siebeprozess.

25 Die gemäß dieser Erfindung erhaltenen Granulate sind besonders zur Einfärbung von Kunststoffen wie z.B. PE, ABS

17.08.81

3132303

- 8 -
7

oder PP geeignet. Die Dispergierbarkeit ist mit nicht-
granulierten, pulverförmigen Pigmenten vergleichbar; bei
enigen Pigmentgranulaten wurde gegenüber den Pulvern
sogar eine Verbesserung der Einarbeitbarkeit festge-
stellt.

5

Nachfolgend wird die Erfindung beispielhaft erläutert.

Beispiel 1

5 a. 2,2 kg eines roten Cd-Sulfoselenides wurden mit
3,5 Gew.-% fein gemahlenem Polyethylenglykol (MG
~ 12 500) 15 min in einem Eirich-Mischer intensiv
gemischt, über ein Sieb mit 1 mm Maschenweite ge-
geben und in einen 10 l-Rundkolben gefüllt. Die
Granulierung erfolgte bei Temperaturen von $125 \pm$
5°C (thermostatisiertes Ölbad) im waagrecht ro-
10 tierenden Rundkolben bei 40 Upm. Nach 1 h Granu-
lierzeit wurde auf ca. 30°C abkühlen lassen und
eine Siebanalyse durchgeführt. 89 % der kugel-
förmigen Granulate lagen im Korngrößenbereich
0,1 - 2 mm (ca. 49 % zwischen 0,1 und 0,6 mm)
ca. 8 % unterhalb 0,1 mm und etwa 1 % oberhalb
15 von 2 mm.

20 b. Eine zweite Pigmentbindemittelcharge wurde ent-
sprechend a. granuliert und warm (ca. 50 - 60°C)
durch ein Schwingsieb mit der Maschenweite 0,6
mm unter Verwendung von keramischen Siebhilfen
gedrückt. Es bildeten sich gleichmäßig würfel-
förmige Granulate mit ca. 85 % Ausbeute der Korn-
fraktion 0,1 - 0,6 mm. Der Feinanteil (< 0,1 mm)
lag im Bereich von 10 - 12 %, Überkorn (> 0,6 mm)
war nicht mehr vorhanden.

23 Beispiel 2

a. 1,5 kg eines roten Cd-Sulfoselenides wurden mit 5
Gew.-% eines feingemahlenen Polyethers (MG~5500)

Le A 21 221

BAD ORIGINAL

entsprechend Beispiel 1a. gemischt und granuliert. Aufgrund der Siebanalyse lagen 91 % der Granulate in einem Kornbereich zwischen 0,1 und 2 mm (ca. 52 % zwischen 0,1 und 0,6 mm), 1 % lagen über 2 mm.

- 5 b. Eine zweite Pigmentbindemittelcharge wurde entsprechend a. granuliert und warm durch ein Schwing-
sieb der Maschenweite 0,6 mm mit den Siebhilfen
gedrückt. Die Granulatausbeute der Fraktion 0,1 bis
10 0,5 mm betrug ca. 86 %, Überkornanteile waren nicht
mehr vorhanden.

Beispiel 3

- 11 a. 1,5 kg eines gelben Cd-Sulfides wurden mit 9 Gew.-%
eines fein gemahlten Polyethylenglykols (MG ~ 25 000)
15 min in einem Firsch-Mischer homogenisiert und in
einen 10-l-Kolben 1 h bei $175 \pm 5^\circ\text{C}$ granuliert. Nach
der Abkühlen auf RT wurde gesiebt und eine Granulat-
ausbeute von ca. 85 % der Kornfraktion 0,1 - 2 mm
erhalten. Der Kornanteil > 2 mm betrug etwa 1 %.
- 20 b. Eine zweite Pigmentbindemittelmischung wurde bei ver-
gleichbaren Bedingungen granuliert und das gesamte
Granulat warm (50 - 60°C) durch ein Schwingsieb mit
der Maschenweite 0,6 mm gedrückt. Als Ausbeute wur-
den 10 % der Kornfraktion 0,1 - 0,6 mm ohne Über-
kornanteile ($> 0,6$ mm) erhalten.

Beispiel 4

15 kg eines orangen Cd-Sulfoselenides wurden mit 5 Gew.-
% fein gemahlenem Polyethylenglykol (MG ~ 12 500) in ei-
nem Löffel-Mischer intensiv gemischt (15 min) und die
5 homogene Mischung in einer elektrisch beheizten,
waagrecht rotierenden 60 l-Metalltrommel bei $125 \pm$
 15°C und 30 Upm granuliert. Nach 90 min Granulierdauer
wurde auf ca. 50 bis 60°C abgekühlt und 2 kg des ge-
santen Granulates zur Siebanalyse entnommen. Die Haupt-
10 menge wurde warm auf ein Schwingsieb mit Siebhilfe
gegeben und unter Vibration durch das Sieb mit 0,6 mm
Maschenweite gedrückt. Es wurden ca. 75 % Granulat
der Korngröße 0,1 bis 0,6 mm erhalten.

Die Siebanalyse vor der Zerkleinerung auf dem Schwing-
15 sieb lieferte eine Granulatzusammensetzung von ca. 81 %
zwischen 0,1 und 2 mm, mit 48 % zwischen 0,1 und 0,6 mm
sowie 2 - 3 % größer 2 mm.

Beispiel 5

100 kg eines orangen Cd-Sulfoselenides wurden mit 5 Gew.-
% fein gemahlenem Polyethylenglykol (MG ~ 12 500) in ei-
nem Löffel-Mischer 15 min gemischt und in einer waage-
recht gelagerten Metalltrommel von 2500 l Volumen bei
 $125 \pm 15^\circ\text{C}$ und 10 Upm 75 min granuliert. Die gesamte
Granulatcharge wurde warm ($50 - 60^\circ\text{C}$) durch ein Vi-
brationssieb (MW 0,6 mm) mit Siebhilfe (Hartgummi- oder
15 Keramikkörper) gedrückt und etwa 80 % kugelförmiges

W 2.51.221

BAD ORIGINAL

- 10 -
11

Granulat von 0,1 bis 0,6 mm ohne Überkornanteile erhalten.

Die Siebanalyse vor der Zerkleinerung auf dem Vibrations-
sieb lieferte ein breites Kornspektrum zwischen 0,1 und
3,5 mm (ca. 80 %) sowie einige Prozent unregelmäßiges
Überkorn größer 3,5 mm.

Beispiel 6

15 kg einer ockergelben Cr-Rutilmischphase wurden mit
5 Gew.-% Polyethylenglykol (gemahlen, MG ~ 12 500) in
einem Lössige-Mischer gemischt und 90 min in einer
10 waagrecht rotierenden 60 l-Metalltrommel (ca. 30 Upm)
bei $125 \pm 15^\circ\text{C}$ granuliert. Die gesamte Granulatcharge
wurde warm (50 - 60°C) durch eine Vibrationssieb (MW
0,5 mm) gedrückt und ca. 83 % kugelförmiges Granulat
der Kornfraktion 0,1 bis 0,6 mm erhalten. Überkorn-
15 anteile ($> 0,6$ mm) waren nicht mehr vorhanden. Vor der
Zerkleinerung auf dem Sieb war das Granulat heterogen
zusammengesetzt (5 % 0,1 - 2 mm, 3 % > 2 mm).

Beispiel 7

20 2 kg einer ockergelben Cr-Rutilmischphase wurden mit
3,5 Gew.-% Polyethylenglykol (fein gemahlen, MG ~ 20 000)
in einem Lössige-Mischer gemischt und 60 min in einem
waagrecht rotierenden 10 l-Rundkolben (ca. 40 Upm) bei
150 \pm 5°C granuliert. Die noch warme Granulatcharge
wurde durch ein Vibrationssieb (MW 0,6 mm) gedrückt und
25 ca. 83 % kugelförmiges Granulat der Korngrößen 0,1 - 0,6
mm ohne Überkornanteile erhalten.